## **RESIN FOAM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**

Publication number: JP2002144363 (A)

Publication date: 2

2002-05-21

Inventor(s):

SAITO HIROSHI; NARISHIMA DAISUKE; KAWAHIGASHI HIROYUKI; KANAI

**TOSHITAKA** 

Applicant(s):

IDEMITSU PETROCHEMICAL CO

Classification:

- international:

C08J9/12; B29C44/00; C08J9/00; B29C44/00; (IPC1-7): B29C44/00; C08J9/12;

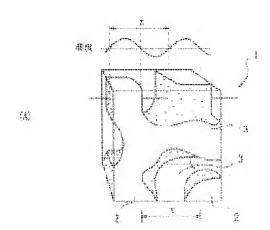
B29K69/00

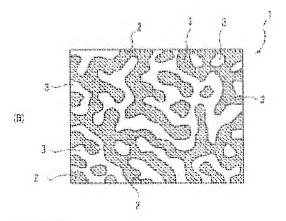
- European:

**Application number:** JP20000341068 20001108 **Priority number(s):** JP20000341068 20001108

### Abstract of JP 2002144363 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin foam which can sufficiently achieve the function of an open-cell structure and is significantly friendly to environments as well as a manufacturing method therefor. SOLUTION: The resin foam is of such a periodic structure that a resin phase 2 and a cell phase 3 are continuously formed individually and mutually entangled. Thus it is possible to achieve the function of the open-cell structure intended for upgrading the impact resistance and the acoustic properties while keeping the rigidity possessed before foaming as it is.





Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

報 (A) 公 盂 华 噩 公 (12)

**特開2002-144363** (11) 格許出願公開番号

(P2002-144363A)

5.21)	
(2002)	
H21 H	
平成14年5	
(43)公開日	

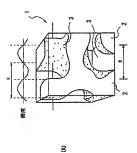
(51) Int.Cl.7	徽別記号	Ħ	1	テーマコード(参考)
B29C 44/00		C081 8	9/12 CFD	4F074
C08J 9/12	CFD	B29K 69	69: 00	4F212
// B29K 69:00		C081 6	69: 00	
C081 69:00		B29C 67	67/22	
		客垄開水	審査耐求 未請求 請求項の数10 OL	(全10頁)
(21) 出願番号	特顧2000-341068(P2000-341068)	(71) 出願人 000183657	000183657	
			出光石油化学株式会社	
(22) 山瀬日	平成12年11月8日(2000.11.8)		東京都墨田区横網—丁目6番1号	<b>修1号</b>
		(72) 発明者	斎藤 拓	
			東京都小金井市中町2-24-16	-16 東京農工
			大学内	
		(72) 発明者	成编 大介	
			東京都小金井市中町2-24-16	-16 東京農工
			大学内	
		(72) 発明者	川東 宏至	
			千葉県市原市姉崎海岸1番地1	<b>#</b> 1
	ï	(74) 代理人	100079083	
			弁理士 木下 實三 (外)	(外2名)
				最終頁に就く

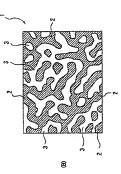
## 樹脂発泡体及びその製造方法 (54) [発明の名称]

(57) [要約]

[課題] 連結多孔構造の機能を充分に達成することがで きるとともに環境上優れた樹脂発泡体及びその製造方法 を提供する。

前の剛性を保ちつつ耐衝撃性、吸音性を向上させるとい 【解決手段】樹脂相2と気孔相3とが各々連続して形成 され、かつ、互いに絡み合った周期構造を備える。発泡 う連結多孔構造としての機能を達成することができる。





特許請求の範囲】

あって、前記樹脂相と気孔相とが各々連続して形成され るとともに、互いに絡み合った周期構造を備えたことを 、請求項1】 樹脂相と気孔相とからなる樹脂発泡体で 特徴とする樹脂発泡体。

前記周期構造は、1周期の長さが5 n m 以上100 μ m 【請求項2】 請求項1に記載の樹脂発泡体において、 以下であることを特徴とする樹脂発泡体。 【請求項3】 請求項1又は2に記載の樹脂発泡体にお いて、前記樹脂は非晶性樹脂であって、前記樹脂相中に 結晶構造を有することを特徴とする樹脂発泡体

ことを特徴とする樹脂発泡体。

【請求項5】 請求項3又は4に記載の樹脂発泡体にお いて、前記結晶構造は、偏光顕微鏡により観察されるマ ルテーゼクロス像と散乱光による四葉型パターンとの少 なくとも一方が観察される結晶構造であることを特徴と 発泡体であって、前記樹脂相がポリカーボネートから形 成されていることを特徴とする樹脂発泡体。

気中に樹脂を配置してガスを浸透させ、ガスが浸透した 樹脂に急冷と急減圧とを略同時に行うことを特徴とする 発泡体を製造する方法であって、超臨界状態のガス雰囲

び急減圧することで、前記樹脂とガスとのスピノーグル 分解の初期過程を凍結したことを特徴とする樹脂発泡体 において、前記樹脂を、そのガラス転移温度より20℃ 低い温度以上のガス雰囲気中に配置し、その後、急冷及 の製造方法。 冷することを特徴とする樹脂発泡体の製造方法。

圧速度で急減圧することを特徴とする樹脂発泡体の製造 【請求項10】 請求項8又は9に記載の樹脂発泡体の 製造方法において、前記樹脂は、0.5MPa/sec以上の減

【発明の詳細な説明】

[0001]

からなる樹脂発泡体及びその製造方法に関する。

(2) 002-144363 (P2002-063

前記結晶構造は、球晶結晶構造又は棒状結晶構造である 【請求項4】 請求項3に記載の樹脂発泡体において、

する樹脂発泡体。

【請求項6】 請求項3から5のいずれかに記載の樹脂

【請求項7】 請求項1から6のいずれかに記載の樹脂 樹脂発泡体の製造方法。 【請求項8】 請求項7に記載の樹脂発泡体の製造方法

【 請求項 9 】 請求項 8 に記載の樹脂発泡体の製造方法 において、前記樹脂は、0.5℃/sec以上の冷却速度で急

[発明の属する技術分野] 本発明は、樹脂相と気孔相と

[0002]

[背景技術]マトリックス相を形成する樹脂相と気孔相 り、このうち、ウィルス分離膜や人工肺等のフィルタや **清造であることが望ましい。従来では、樹脂発泡体の製 坊音材として用いるためには、樹脂発泡体は、連結多孔** とからなる樹脂発泡体は、種々の分野で使用されてお

る。このマイクロセル発泡法は、高圧ガス中に樹脂を配 形成し、さらに、ガラス転移温度 (Tg) 以上で加熱して 置し、その後、ガスを急激に解放することで気泡の核を 気泡を成長させた後、冷却することで気泡を固定して樹 **造方法の一つとしてマイクロセル発泡法が知られてい** 脂発泡休を製造する。

り、連結多孔構造を有する多孔質体の製造方法がある。 【0003】また、従来では、スピノーダル分解によ

物を、一度、一相状態としておき、これを二層領域で相 分解させ、さらに、一方の樹脂成分を溶媒で溶出除去さ この製造方法は、2つの樹脂成分からなる半相溶系組成 せる方法で多孔質体を製造する。

0004

ス分離膜や人工肺等といったフィルタに利用することが 【発明が解決しようとする課題】マイクロセル発泡法の 従来例は、核成形後に発泡セルが球状のまま成長するこ とになるため、独立した気泡が多数形成されることがあ っても、複数の孔部が連結された連結多孔構造を得るこ とが困難である。そのため、マイクロセル発泡法で製造 された樹脂発泡体では、連結多孔構造が有する本来の機 能を達成することができず、そのため、例えば、ウィル つかない。

【0005】また、スピノーダル分解により、多孔質体 を製造する従来例では、有機溶媒等の溶媒を使用するた め、環境上、好ましくない。その上、この製造方法で製 「す」の状態となり、彈性力が低くなる等、連結多孔構 造された多孔質体は、樹脂成分を溶媒で溶出除去させて 孔を形成するため、その孔を大きくすると、いわゆる

【0006】本発明の目的は、連結多孔構造の機能を充 分に達成することができるとともに環境上優れた樹脂発 造の機能を低下させることになる。

[0007]

泡体及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究 を重ねた結果、樹脂相と気孔相とが各々連続して形成さ れるとともに、互いに絡み合った樹脂発泡体の周期構造 を所定の範囲とすることで、前記目的を効果的に達成し ち、本発明の樹脂発泡体は、樹脂相と気孔相とからなる 樹脂発泡体であって、前記樹脂相と気孔相とが各々連続 して形成されるとともに、互いに絡み合った周期構造を うることを見出し、本発明を完成したものである。即 備えたことを特徴とする。

気孔相とが各々連続して形成され、かつ、これらが互い としての機能、例えば、発泡前の剛性を保ちつつ耐衝撃 とができる。そのため、フィルタ等の用途にも利用する 【0008】本発明では、樹脂相(マトリックス相)と 独立した気泡が形成される従来のマイクロセル発泡法と は異なり、連続形成された気孔相によって連結多孔構造 性、吸音性を向上させるという機能を充分に達成するこ に絡み合った周期構造を有する樹脂発泡体であるため、

用いられる樹脂には、制限がないが、熱可塑性樹脂が好 [0009] ここで、本発明では、前記周期構造は、1 周期の長さが5mm以上100mm以下であり、好まし は、周期構造の1周期の長さを、5nm以上100μm 以下としたので、「す」の状態となることがなく、連結 | 周期の長さを5nm未満とすると、気孔相が小さすぎ 周期の長さを、1 0 0 μ m を超えるものとすると、連結 多孔構造としての機能、例えば、発泡前の剛性の維持等 を達成することができない。また、樹脂発泡体の発泡倍 ましい。本発明では、目的に応じて複数の熱可塑性樹脂 てフィルタとして使用できないという不都合がある。1 多孔構造としての機能を充分に維持することができる。 1.1~3倍、好ましくは、1.5~2.5倍である。本発明で 率は、周期構造が保持される限り制限はないが、通常、 くは、10nm以上50μm以下である。この構成で

[0012]で表される化合物から誘導された分岐核構 ~5のアルキル基であり、R<sup>1</sup> ~R<sup>6</sup> は、それぞれ水素 原子,ハロゲン原子又は炭素数1~5のアルキル基を示 造を有するものである。〔式中、Rは水紫又は炭素数1

それぞれ水素原子が好ましい。そして、一般式(1)で ば、メチル基、エチル基、ロープロピル基、ローブチル 基、ローペンチル基など)であり、それらは同一であっ てもよいし、異なっていてもよい。そのうち、Rとして 表される化合物としては、具体的には、1,1,1-1-ト ン;1,1,1ートリス(2ーメチルー4ーヒドロキシ フェニル) ーメタン;1,1,1-トリス (2-メチル リス (4ーヒドロキシフェニル)ーメタン:1,1,1 例えば、メチル基,エチル基,ロープロピル基,ローブ \*素, 沃素など)又は炭素数1~5のアルキル基(例え チル基, nーペンチル基などである。また、R1 ~R6 は、メチル基が好ましく、また、R<sup>1</sup> ~R<sup>6</sup> としては、 1, 1ートリス (4ーヒドロキシフェニル) ープロパ ここで、Rは水素原子又は炭素数1~5のアルキル基、 トリス(4-ヒドロキシフェニル)ーエタン;1, は、水素原子,ハロゲン原子(例えば、塩素,臭素,

ート (PC)、ポリアミド (PA)、ポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (P カアロイでもよい。例えば、樹脂として、ポリカーボネ E)、ポリエーテル、ABS、ポリエチレンテレフタレ

T)、PMMA、SPS、PPS、PAR、ポリエーテ ート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PB ルイミド (PEI)、ポリエーテルスルフォン (PE

とができる。分岐状ポリカーボネートの一つは、分岐剤 【0010】ポリカーボネートとしては、通常のポリカ ーボネートの他に、分岐状ポリカーボネートを用いるこ

[0011]

ら誘導された分岐核構造を有し、具体的には、下記の式 で表わされるものである。

[化2]

フェニル) ーエタン; 1, 1, 1ートリス (3, 5ージ

S)、ポリエーテルニトリル(PEN)、各種熱可塑性

エラストマー等を例示できる。 として、一般式(1)

1ートリス (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニ ル) ーエタン;1, 1, 1 - トリス (3ークロロー4ー 1, 1, 1ートリス(3, 5ージクロロー4ーヒドロキ メチルー4ーヒドロキシフェニル) -メタン:1,1, シフェニル) ーメタン;1,1,1-トリス(3,5-ヒドロキシフェニル) -メタン:1,1,1,1-トリス・ (3-クロロー4ーとドロキシフェニル) ーエタン;

ン:1,1,1-トリス(3,5-ジブロモー4-ヒド ロキシフェニル)-エタンなどが挙げられる。これらの ル)ーアルカン類が好ましく、特に、Rがメチル基,R (3, 5ージブロモー4ーヒドロキシフェニル)ーメタ 分岐剤として、上記一般式(1)で表わされる化合物か ル) ーメタン; 1, 1, 1 – トリス (3ープロモー4ー 1~R6 が、それぞれ水素原子である1, 1, 1~トリ ス(4-ヒドロキシフェニル)-エタンが好適である。 本発明において用いられる分岐状ポリカーボネートは、 1, 1ートリス (3ープロモー4ーヒドロキシフェニ ヒドロキシフェニル) ーエタン: 1, 1, 1-トリス 中では、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニ ジクロロー4ーヒドロキシフェニル)ーエタン;1,

−4−ヒドロキシフェニル)−エタン:1,1,1−ト ン;1,1,1-トリス(3-メチルー4ーヒドロキシ

リス (3-メチルー4ーヒドロキシフェニル) ーメタ

(4) 002-144363 (P2002-5K63

[0014] [式中、m, n及びoは、整数であり、P Cはポリカーボネート部分を示す。」上記分岐状ポリカ ーポネートにおいて、PCは、例えば、原料成分として ビスフェノールAを使用した場合には、下記の式の繰り 返し単位を示す

[0015]

-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン;2,6-ビ ロピル;プロトカテク酸;ピロメリト酸;ピロメリト酸 **ゲルシンアルデヒド;トリメチルクロリド;トリメチル** トリクロリド;4-クロロホルミルフタル酸無水物;ベ ンゾフェノンテトラカルボン酸:2,4,4'ートリモ ヒドロキシベンゾフェノン; 2, 4, 4' -トリヒドロ 4ージヒドロキシ) プロパン; 2, 2', 4, 4'ーテト α' ービス(4"ーヒドロキシフェニル)エチル〕ベンゼ ス ( 2 ' ーヒドロキシー 5 ' ーメチルベンジル ) ー 4 ーメ チルフェノール:4,6ージメチルー2,4,6ートリ 【0016】上記以外の分岐剤としては、例えば、フロ ログルシン;メリト酸;トリメリト酸;トリメリト酸ク ロリド;無水トリメリト酸;没食子酸;没食子酸ロープ 第二無水物; αーレゾルシン酸; βーレゾルシン酸; レ ン;  $\alpha$ ,  $\alpha$ ',  $\alpha$ "ートリス (4ーヒドロキシフェニル) ドロキシベンゾフェノン:2,2',4,4'ーテトラ ラヒドロキシジフェニルメタン; 2, 4, 4'ートリヒ ェノール; ビス (2-ヒドロキシー3-(2'-ヒドロ キシフェニルエーテル:2,2',4,4'ーテトラヒ ドロキシフェニルエーテル; 2, 4, 4'ートリヒドロ 6ージメチルー2, 4, 6ートリス(4'ーヒドロキシ キシル] ープロパン; 2, 6ービス(2'-ヒドロキシ フェニル) -ヘプタン-2:1,3,5-トリス(4) (4, 4ービス (4'ーヒドロキシフェニル) シクロヘ -5'-イソプロピルベンジル) -4-イソプロピルフ キシー5'ーメチルベンジル)ー5ーメチルフェニル] メタン; ビス [ 2 - ヒドロキシー 3 - ( 2' - ヒドロキ ス(4'ーヒドロキシフェニル)ーヘプテンー2:4, キシジフェニルー2ープロパン;2,2'ービス(2, ドロキシジフェニルメタン; 1 ー (αーメチルーαー -ヒドロキシフェニル)-ベンゼン;2,2-ビス-シー5'ーイソプロピルベンジル (5ーメチルフェニ (4'-t + 70+37+2h)

- (PC)。 - 未増継 ル) メタン: テトラキス (4ーヒドロキシフェニル) メ 4ートリメチルー2', 4', 7ートリヒドロキシフラバ **レ〕ベンゼン等があげられる。これらの分岐剤はそれぞ** れ単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いて タン:トリス (4ーヒドロキシフェニル) フェニルメタ ン:1, 3ービス(2', 4'ージとドロキシフェニルイ ン; 2', 4', 7ートリヒドロキシフラバン; 2, 4, ソプロピル) ベンゼン;トリス (4'ーヒドロキシアリ ール) ーアミルーsートリアジン;1 ー (αーメチル)  $(\alpha', \alpha' - E\chi (4" - EFD \mp y )$   $_{\perp}F$ αー(4'-Εドロキシフェニル)エチル)-3-

とは、対象とする分岐状ポリカーボネートから、アセト ンを溶媒としてソックスレー抽出される成分を意味する **钻度平均分子量が10,000未満では、耐衝撃性が低下する** 恐れがあり、一方、40,000を超えると、成形性が悪くな 性が低下することがある。なお、ここでアセトン可溶分 好ましくは、アセトン可溶分が3.5重量%以下のもので ある。アセトン可溶分が3.5重量%を超えると、耐衝撃 る場合がある。また、この分岐状ポリカーボネートは、 【0017】分岐状ポリカーボネートは、好ましくは、 10,000~40,000の粘度平均分子量を有するものである。

スゲンから誘導されるポリカーボネートオリゴマー, 芳 香族二価フェノール類及び末端停止剤を、これらを含む 【0018】分岐状ポリカーボネートは、各種の方法に より製造することができる。例えば、特開平3-182 524号公報に開示されている方法、即ち、芳香族二価 反応混合液の粘度が上昇した時点で、アルカリ水溶液を フェノール類, 一般式 (1) で表わされる分岐剤及びホ 加えると共に反応混合液を層流として反応させる方法に 反応混合液が乱流となるように撹拌しながら反応させ、 より効率よく製造することができる。 ものである。

【0019】また、ポリカーボネートは、前記の分岐状 ポリカーボネート以外のもの、つまり非分岐状ポリカー ボネートであればよく、各種のものがある。好ましく

【0021】[式中、Xは、それぞれ水素原子,ハロケ

イソアミル基, ヘキシル基など) であり、このXが複数 もよく、a及びbは、それぞれ1~4の整数である。そ して、Yは、単結合,炭素数1~8のアルキレン基又は エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテリレン 基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基 など)、 炭素数5~15のシクロアルキレン基又は炭素 数5~15のシクロアルキリデン基 (例えば、シクロペ ンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン 基,シクロヘキシリデン基など),又は一S一,一SO ン原子(例えば、塩素,臭素,フッ素,沃素)又は炭素 の場合、それらは同一であってもよいし、異なっていて -,-SO2-,-O-,-CO-結合もしくは式(II 炭素数2~8のアルキリデン基(例えば、メチレン基, 数1~8のアルキル基 (例えば、メチル基, エチル基, プロピル基, ローブチル基, イソブチル基, アミル基, あるいは(III')

[0022]

あるいは

単位を有する重合体である。このうち、Xは水素原子が 【0023】で表される結合を示す。」で表される構造 好ましく、また、Yはエチレン基,プロピレン基が好ま こい。このポリカーボネートは、一般式(IV)

[0024]

塩化メチレンなどの溶媒中において、公知の酸受容体や うなカーボネート前駆体との反応により、あるいは二価 である。〕で表される二価フェノールとホスゲン又は炭 ート前駆体とのエステル交換反応などによって製造され 【0025】〔式中、X,Y,a及びbは、前記と同じ 酸ジエステル化合物とを反応させることによって容易に 分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのよ フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネ 製造することができるものである。すなわち、例えば、

価フェノールとしては、様々なものがある。例えば、ビ ス(4ーヒドロキシフェニル)メタン;ビス(4ーヒド ロキシフェニル)フェニルメタン;ビス(4-ヒドロキ 【0026】ここで、前記一般式 (IV) で表わされる二 シフェニル)ナフチルメタン;ビス(4ーヒドロキシフ

(3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) スルフ

ィドなどのジヒドロキシジアリールスルフィド類、ビス

フェニル)シクロヘキサン: 1, 1ービス(4ーヒドロ ロバン; 2, 2ービス(3,5ージメチルー4ーヒドロ メチルシクロヘキサン;2,2ービス(4ーヒドロキシ フェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ ル) メタン; 1, 1ービス(4ーヒドロキシフェニル) エタン: 1 ーナフチルー1, 1ービス (4ーヒドロキシ ヒドロキシフェニル) エタン:1, 2ービス (4ーヒド ロキシフェニル) エタン; 2, 2ービス (4ーヒドロキ シフェニル) プロパン (通称:ビスフェノールA);2 ーメチルー1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プ (3, 5ージクロロー4ーとドロキシフェニル) プロパ ン;2,2-ビス (3,5-ジブロモー4ーヒドロキシ ヒドロキシフェニル) プロパン:2,2-ビス(3-メ チルー4ーヒドロキシフェニル) プロパン;2,2ービ ン;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン; 4 – ビス (4 – ヒドロキシフェニル) ブタン;2,2 – ビス (4-ヒドロキシフェニル) ペンタン:4-メチル -2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ペンタン; ービス (4ーヒドロキシフェニル) ー3, 3, 5ートリ 1, 1ービス (4ーヒドロキシフェニル) シクロヘキサ ン;1,1一ビス(3,5ージクロロー4ーヒドロキシ キシフェニル) シクロデカンなどのジヒドロキシジアリ **ル) スルホン;ビス(3,5ージメチルー4ーヒドロキ** シフェニル) スルホン:ビス (3ークロロー4ーヒドロ キシフェニル)スルホンなどのジヒドロキシジアリール 5, 5'ーテトラメチルー4, 4'ージとドロキシベンゾ フェノンなどのジモドロキシジアリールケトン類、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルフィド;ビス (3-メ ェニル) – (4ーイソプロピルフェニル)メタン;ビス (3,5-ジクロロー4ーヒドロキシフェニル)メタ フェニル)エタン;1ーフェニルー1,1ービス(4ー フェニル) プロパン; 2, 2ービス (3-クロロー4-10-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン;1,1 2, 2ービス (4ーヒドロキシフェニル) ブタン; 1, キシフェニル)プロパン;1-エチル-1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス ス(3-フルオロー4-ヒドロキシフェニル)プロパ 2, 2ービス (4ーヒドロキシフェニル) ノナン; 1, スルホン類、ビス(4ーヒドロキシフェニル)エーテ ル;ビス(3,5-ジメチルー4ーヒドロキシフェニ **ル**) エーテルなどのジ**とドロキシジアリールエーテル ールシクロアルカン類、ビス(4ーヒドロキシフェニ** 類、4,4'ージヒドロキシベンゾフェノン;3,3' 2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)へキサン; 4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン; ン;ビス(3,5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニ プロパンなどのジヒドロキシジアリールアルカン類、 チルー4ーヒドロキシフェニル) スルフィド;ビス

(4ーヒドロキシフェニル) スルホキシドなどのジヒド シジフェニルなどのジヒドロキシジフェニル類、9,9 -ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどのジ ヒドロキシアリールフルオレン類などが挙げられる。こ ロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'ージヒロキ れらの中では、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニ ル)プロパン〔通称:ビスフェノールA〕が好適であ

【0028】そして、分子量調節剤としては、通常、ポ リカーボネートの重合に用いられるものでよく、各種の ものを用いることができる。具体的には、一価フェノー

!(6) 002-144363 (P2002-' 1僑

tretーブチルフェノール, pーtretーオクチルフェノー ル,p-クミルフェノール,ブロモフェノール,トリブ 更に、本発明で用いる芳香族ポリカーボネートは、2種

ロモフェノール、ノニルフェノールなどが挙げられる。

ルとして、吼えば、フェノール,ロークレゾール,ロー

5ージとドロキシナフタレン; 2, 6ージとドロキシナ もよく、2種以上を組合わせて用いてもよい。また、炭 酸ジエステル化合物としては、ジフェニルカーボネート ル類以外としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、メ フタレンなどのジヒドロキシナフタレン類等が挙げられ 【 0 0 2 7 】前記一般式 (IV) で表される二価フェノー る。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いて ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネートが挙 チルヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1, 等のジアリールカーボネートやジメチルカーボネート、

い。そして、該芳香族ポリカーボネートは、機械的強度 及び成形性の点から、その粘度平均分子量が10,000

以上の芳香族ポリカーボネートの混合物であってもよ

~100,000のものが好ましく、特に、20,000~

40,000のものが好適である。また、場合によって

は、ポリカーボネートとしては、一般式(V)

【0030】[式中、X, Y, a及びbは、前記と同じ である。〕で表される構造の繰返し単位を有するポリカ ーボネート部と、一般式 (VI)

[0032] [式中、R7, R8 及びR9 は、それぞれ 水素原子,炭素数1~6のアルキル基(例えば、メチル 基、エチル基、プロピル基、ローブチル基、イソブチル ェニル基であり、それぞれ同じであっても異なるもので あってもよい。また、s及びもは、それぞれ0又は1以 上の整数である。〕で表される構造の繰返し単位を有す るポリオルガノシロキサン部とからなるポリカーボネー このポリオルガノシロキサン部の重合度は5以上が好ま **基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)又はフ** トーポリオルガノシロキサン共重合体を用いてもよい。

[0033]ここで、本発明では、前記樹脂は非晶性樹 脂であって、前記樹脂相中に結晶構造を有するものが好 ましく、さらには、この結晶構造は、球晶結晶構造又は **棒状結晶構造であることが好ましい。さらに、前記結晶** 構造は、偏光顕微鏡によるマルテーゼクロス像と光散乱 による四葉型パターンとの少なくとも一方が観察される 結晶構造である構成が好ましい。本発明では、非晶性樹 脂、例えば、非晶性ポリカーボネートを材料として用い た場合でも、樹脂発泡体が光学異方性の結晶構造を有す ることになるので、結晶構造の樹脂が持つ効果、例え

内部への浸透力も液体状態に比べて強くなり、かつ、均 を急冷・急減圧することで保持される。従って、本発明 ピノーダル分解が発生し、前記構成の樹脂発泡体を製造 たり、有機溶媒等の溶媒を使用しないため、環境を悪化 散とする。超臨界状態は、気体状態と液体状態との中間 び圧力(臨界点)以上になると超臨界状態となり、倒脂 かつ、これらが絡み合った状態となる。この状態は樹脂 では、漫透工程及び急冷・急減圧工程を経ることで、ス することができる。しかも、樹脂発泡体を製造するにあ 【0034】本発明の樹脂発泡体の製造方法は、前記構 成の樹脂発泡体を製造する方法であって、超臨界状態の ガス雰囲気中に樹脂を配置してガスを浸透させ、ガスが 漫透した樹脂に急冷と急減圧とを略同時に行うことを特 の性質を示す状態である。ガスの種類で定まった温度及 **一である。ガスが抜けた後には気孔相が形成されること** になり、この気孔相と樹脂相とが各々連続相を形成し、 ば、剛性が大きい等の効果を奏することができる。

【0035】本発明では、ガスは、超臨界状態の際に樹 脂に浸透するものであれば、その種類は問わない。例え ば、ガスとして、二酸化炭素、窒素、空気、酸素、水

が、中でも、二酸化炭素、窒素が好ましい。さらに、ガ スにより、使用する樹脂と親和性のある樹脂とを選択し 素、ヘリウム等の不活性ガスを例示することができる

いて、前記樹脂を、そのガラス転移温度より20℃低い **減圧することで、前記樹脂とガスとのスピノーダル分解** 空隙が連続的につながるので、品質のよい樹脂発泡体を 【0036】ここで、樹脂発泡体の製造方法の発明にお 温度以上のガス雰囲気中に配置し、その後、急冷及び急 スピノーダル分解の初期過程を凍結することで、微細な の初期過程を凍結した構成が好ましい。この構成では、 得ることができる。

発泡倍率が高い樹脂発泡体が得られるとともに、ガスが 均一に樹脂内に浸透することになり、ガスと樹脂とが均 一に相溶する。そのため、品質の良い樹脂発泡体を得る ことができる。具体的には、非晶性樹脂の場合にあって は、ガス雰囲気中の温度を、ガラス転移温度Tgの近傍 以上、より具体的には、ガラス転移温度Tgより20℃ 低い温度以上とすることで、樹脂とガスとが均一に相溶 しやすくなる。この温度の上限値は、樹脂材料に悪影響 射出・押出方法等、種々のものがある。樹脂にガスを浸 **透させる条件は、ガスの臨界条件を保つ限りにおいて特** に制限はないが、本発明では、使用するガスの臨界値よ を与えない範囲で自由に設定することができるが、ガラ り、より高温高圧であることが好ましい。これにより、 【0037】ガスを樹脂に浸透させる方法はバッチ式、 ス転移温度Tgより250℃を超えない範囲が好まし

Pa以上、好ましくは、20MPa以上である。ここで、非 い。この温度を超えると、樹脂発泡体の周期構造が大き か、樹脂発泡体が熱で劣化することになる。また、結晶 性樹脂であって射出・押出成形時に押出機内で樹脂にガ スを浸透する射出・押出方法にあっては、ガス雰囲気中 トクレーブ内に充填されたガスを浸透するバッチ式にあ 920°C低い温度 (Te-20°C)以上結晶化温度 (T さらに、ガスを樹脂に浸透させる場合のガス圧は1 5 M 晶性樹脂には、結晶性樹脂であっても無配向状態であっ (Tm+50℃)以下とする。結晶性樹脂であってオー っては、ガス雰囲気中の温度を、結晶化温度(Tc)よ c) より50℃高い温度(Tc-50℃)以下とする。 の温度を、融点 (Tm)以上融点より50。高い温度 くなり、多孔連結構造として充分に機能しないばかり て実質的に非晶性のものが含まれる。

に応じて決定されるが、本発明では、通常、樹脂重量の る場合には、10分~2日が通常であり、好ましくは、30 【0038】ガスを浸透させる量は目的とする発泡倍率 スを浸透させる時間は特に制限はなく、浸透方法や樹脂 の厚みにより適宜選択できる。このガスの浸透量が多け れば、周期構造が大きくなり、少なければ、周期構造が 小さくなるという相関関係がある。バッチ式で浸透させ 0.1~20重量%、好ましくは、1~10重量%である。ガ

**汁~3時間である。また、射出・押出方法の場合には、** 浸透効率が高くなるため、20秒~10分でよい。

【0039】さらに、樹脂発泡体の製造方法の発明にお 200℃/secである。この冷却工程により、非晶性樹脂の 場合では、少なくともTgまで冷却し、結晶性樹脂の場 令却装置の設備が大掛かりなものになり、樹脂発泡体の ハて、前記樹脂の冷却速度は、その下限値が0.5℃/sec バッチ式では50℃/secであり、射出・押出方法では1 合では、少なくともTcまで冷却する。冷却速度が0.5 こ形成されることになり、連結多孔構造の機能を達成す は、10℃/secである。これに対して、樹脂の冷却速 ることができない。冷却速度が前記上限値を超えると、 C/sec未満であると、気孔相が独立気泡を有する球状 度の上限値は樹脂発泡体の製造方法によって異なるが、 以上、好ましくは、5°C/sec以上、さらに好ましく 製造コストが高いものになる。

の急冷を先行させて急減圧を後で行う場合は問題がない になった場合には、連結多孔構造が凍結維持される。減 圧速度が0.5MPa/sec未満であると、気孔相が独立気泡 を有する球状に形成されることになり、連結多孔構造の 機能を達成することができない。減圧速度が50MPa/se ば、二酸化炭素をポリカーボネートにバッチ式で浸透さ せる場合には、100℃以上で10MPa以上、好ましく で、1~3時間浸透させる。減圧と急冷とは略同時に行 う。略同時とは、本願発明の目的を達成する範囲での誤 差を許容する意味である。ただし、ガスが浸透した樹脂 が、冷却しないで急減圧のみを行うと、樹脂に球状の独 く、特に、20MPa/sec以上が好ましく、かつ、50MPa /sec以下が好ましい。減圧されて最終的に50MPa以下 【0040】さらに、前記樹脂の減圧速度は、0.5MPa /sec以上が好ましく、15MPa/sec以上がより好まし は、120℃以上、20MPa以上の高温高圧雰囲気下 り、樹脂発泡体の製造コストが高いものになる。例え cを超えると、冷却装置の設備が大掛かりなものにな **立気泡が形成されることになる。** 

[0041]

れるもので、樹脂相2と気孔相3との濃度ゆらぎが周期 は、1周期の長さXは5nm以上100μm以下である と、気孔相3とからなる。これらの樹脂相2と気孔相3 とが各々連続して形成されるとともに、互いに絡み合っ た周期構造を備える。この周期構造は、変調構造と称さ 的に変化するものである。このゆらぎの1周期の長さX 【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態を図面 こ基づいて説明する。 図1には、本実施形態にかかる後 脂発泡体1 が示されている。図1(A)は、樹脂発泡体 1の要部を拡大した機略斜視図であり、図1(B)は、 **創脂発泡体1の二次元の模式図である。図1において、** 歯脂発泡体1は、マトリックス相と称される樹脂相2 が周期構造の1周期の長さ寸法であり、本実施形態で が、好ましくは、10mm以上50μm以下である。

[0042]次に、本実施形態の樹脂発泡体1の製造方 行うための装置を示し、図2 (B)は急冷・急減圧工程 のオートクレーブ 10は、樹脂 1 Aを加熱するためのオ 施形態では、樹脂1Aを、そのガラス転移温度より20 法を図2に基づいて説明する。図2(A)は浸透工程を を行うための装置を示す。図2(A)において、所定の 樹脂1 Aはオートクレーブ10の内部に配置される。こ イルバス11に浸されており、その内部には樹脂1Aに 浸透させるガスがポンプ12によって供給される。本実 C低い温度以上の温度で加熱する。これにより、樹脂1 Aは超臨界状態のガス雰囲気中に配置されることにな [0043] 図2 (B) において、ガスが浸透された樹 スが充填された構造であり、オートクレーブ 10を冷却 ブ10には圧力調整装置21が接続されており、オート お、本実施形態では、アイスバスに代えてアイスボック **脂1Aはオートクレーブ10ごとアイスバス20に配置** される。このアイスバス20は、その内部にドライアイ することで、樹脂1Aを冷却する。また、オートクレー クレーブ 10から排出されるガスの量を調整すること で、オートクレーブ10の内部圧力が調整される。な スを用いてもよい。

[0048]

とのスピノーダル分解の初期過程を凍結する。樹脂1A の冷却速度は、0.5℃/sec以上、好ましくは、5℃/se c以上、さらに好ましくは、10℃/secである。これに しくは、15MPa/sec以上、より好ましくは20MPa/sec 形態では、大気圧に樹脂1Aを曝すことで減圧すること 【0044】本実施形態では、ガスが浸透した樹脂1A に急冷と急減圧と略同時に行うことで、樹脂1Aとガス ある。樹脂1Aの減圧速度は、0.5MPa/sec以上、好ま 対して、樹脂1Aの冷却速度の上限値は50℃/secで 以上であって、50MPa/sec以下である。なお、本実施 でもよい。

できる。しかも、周期構造の1周期の長さが5 nm以上 脂相2と気孔相3とからなり、樹脂相2と気孔相3とが せるという連結多孔構造としての機能を達成することが 100μm以下としたので、樹脂発泡体1が「す」の状 態となることがなく、連結多孔構造としての機能を充分 【0045】従って、本実施形態の樹脂発泡体1は、樹 衝撃性、吸音性、断熱性、高誘電性、高反射性を向上さ 各々連続して形成され、かつ、互いに絡み合った周期構 造を備えたから、独立した気泡が形成される従来のマイ クロセル発泡法とは異なり、発泡前の剛性を保ちつつ耐 に維持することができる。

【0046】本実施形態にかかる樹脂発泡体の製造方法 は、超臨界状態のガス雰囲気中に樹脂1Aを配置してガ スを浸透させ、ガスが浸透した樹脂1A に急冷と急減圧 ず、スピノーダル分解が発生することで品質良好な勧脂 とを略同時に行ったから、浸透工程及び急冷・急減圧工 程の一連の工程を経ることで樹脂内に核生成が発生せ

発泡体 1 を製造することができる。しかも、歯脂発泡体 !(8) 002-144363 (P2002-863

することで、樹脂とガスとのスピノーダル分解の初期過 【0047】さらに、樹脂1Aの冷却速度を、0.5℃/s を有する球状となることがないとともに、冷却装置の設 たので、この点からも、気孔相3が独立気泡を有する球 1を製造するにあたり、有機溶媒等の溶媒を使用しない 雰囲気中に配置し、その後、樹脂 1 A を急冷及び急減圧 備が大掛かりなものになることがない。また、前記樹脂 状となることがないとともに、冷却装置の設備が大掛か ため、環境を悪化させることがない。しかも、樹脂1A を、そのガラス転移温度より20℃低い温度以上のガス 程を凍結したから、微細な空隙が連続的につながること の減圧速度を、0.5MPa/sec以上50MPa/sec以下とし ec以上50°C/sec以下としたから、気孔相3が独立気泡 になり、品質のよい樹脂発泡体1を得ることができる。 りなものになることがない。

実施例を説明する。なお、本発明は、これらの実施例に 【実施例】次に、本実施形態の効果を確認するために、 よって限定されるものではない。

た。この樹脂1Aをオートクレーブ10の内部に配置 し、このオートクレーブ10の内部に二酸化炭素を導入 するとともに圧力15MPa及び温度140℃になるまで **〔実施例1〕実施例1では、樹脂1Aとしてポリカーボ** ネート(出光石油化学株式会社製光ディスク用PC[M D1500]:粘度平均分子量14200)を使用した。こ の材料を溶融後プレスして0.1mm厚みのフィルムとし 昇温昇圧して超臨界状態とした。

した後、ドライアイス入りのアイスボックスに10秒間 ある。この樹脂発泡体1をSEM(走査電子顕微鏡)で **観察したところ、非常に微細な連続多孔構造が認められ** た。さらに、樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したした ところ、図3 (A)に示される画像が得られた。この画 像によれば、従来のマイクロセル発泡法で得られる球状 の空隙は観察されず、周期構造をなす細長いひも状の空 【0049】このガス雰囲気下で樹脂1Aを2時間放置 入れて急速に冷却して樹脂発泡体1を得た。 この場合の 冷却速度は10℃/secであり、減圧速度は13MPa/secで 隙が観察された。この周期構造の1周期の長さを測定し たところ、約5μmであった。

ころ、図3(B)に示される画像が得られた。この画像 【0050】〔実施例2〕実施例2では、実施例1と同 じ樹脂を使用した。オートクレーブ10の内部を圧力2 は、実施例1と同じ条件で樹脂発泡体1を得た。この場 合の冷却速度は10℃/secであり、減圧速度は20MPa/s ecである。この樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したと **によれば、実施例1と同様に、周期構造をなす細長いひ** 5 MPa及び温度140℃になるまで昇温昇圧した以外

6状の空隙が観察された。この周期構造の1周期の長さ

を測定したところ、約3μmであった。

## (9) 002-144363 (P2002-63

【0051】 (実施例3)実施例3では、実施例1と同 は、実施例1と同じ条件で樹脂発泡体1を得た。この場 合の冷却速度は10°C/secであり、減圧速度は30MPa/s によれば、実施例1と同様に、周期構造をなす細長いひ じ樹脂を使用した。オートクレーブ10の内部を圧力4 1. 4、図3 (C) に示される画像が得られた。 1. 0 回像 も状の空隙が観察された。この周期構造の1周期の長さ ecである。この樹脂発泡体1を光学顕微鏡で撮影したと 5 MPa及び温度140°Cになるまで昇温昇圧した以外 を測定したところ、約20μmであった。

[0052]以上の実施例1~3で製造された樹脂発泡 体1を偏光期微鏡で撮影したところ、図4に示される画 像が得られた。この画像によれば、マルテーゼクロス像 が観察される。また、別途、光散乱においても四葉型パ 構造であって、光学異方性の結晶構造を有することによ ターンが観察された。これは、樹脂発泡体1が連結多孔

【0053】なお、前記実施形態では、周期構造の1周 期の長さを5nm以上100μm以下としたが、本発明 では、1周期の長さはこれに限定されるものではない。 [0054]

[图1]

に達成することができるとともに環境上優れるという効 果を奏することができる。

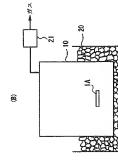
もので、(A)は樹脂発泡体の要部を拡大した概略斜視 【図1】本発明の一実施形態にかかる樹脂発泡体を示す 図であり、(B)は樹脂発泡体の二次元の模式図であ 【図2】本発明の一実施形態にかかる樹脂発泡体の製造 方法を実施するための装置を示すもので、(A)はガス の浸透工程を実施するための装置概略図、(B)は急冷

[符号の説明]

樹脂相

3

3



【発明の効果】本発明では、連結多孔構造の機能を充分

【図面の簡単な説明】

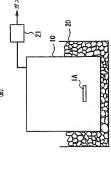
【図3】実施例の樹脂発泡体を光学顕微鏡で撮影した画 ・急減圧工程を実施するための装置概略図である。 像である。

【図4】実施例の樹脂発泡体を偏光顕微鏡で撮影した画 像である。

樹脂発泡体

気孔相

[図2]



0

æ

0

# (40))02-144363 (P2002-今僑

[图3]

[図4]





3





8



9



ンロントページの続き

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 (72)発明者 金井 俊孝

CC46 DA13 DA14 DA43 DA57 4F212 AA28 AE06 AE07 AG20 UA09 CC05Y CC32X CC32Y CC34X CC34Y CC36X CC36Y CC45 Fターム(参考) 4F074 BA32 CA24 CC03X CC04X

UB01 UC04 UH30 UN11